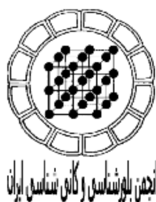
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و نهم، شمارهٔ اول، بهار ۱۴۰۰، از صفحهٔ ۲۴۹ تا ۲۵۶



بررسی اثر غلظت ال – آلانین به عنوان عامل پوششی بر اندازه، کیفیت ساختاری و ریختارشناسی نانو ذرات $KTiOPO_4$ سنتزشده به روش هم رسوبی

الهه غریب شاهیان*[۱]، مجید جعفر تفرشی[۲]

۱-دانشکده فنی دختران سمنان، دانشگاه فنی حرفه ای، سمنان، ایران

۲-دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۱/۱۶، نسخه نهایی: ۹۹/۵/۲۲)

چکیده: نانو ذرات پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$) یا KTP به روش هم رسوبی و با استفاده از عامل پوششی ال-آلانین با نسبت‌های مولی مختلف سنتز شد. اثر غلظت عامل پوششی بر اندازه، کیفیت ساختاری و ریختار نانو ذرات KTP، بررسی گردید. پراش پرتو ایکس تشکیل ساختار اورتورومبیک در نانوذرات KTP را تایید نمود. استفاده از عامل پوششی ال - آلانین منجر به تغییر پارامترهای شبکه و چرخش شبکه بلوری شد. بزرگترین و کوچکترین اندازه دانه با استفاده از عامل پوششی با نسبت‌های مولی ۱:۱ و ۳:۱ به ترتیب برابر با ۴۶٫۲ و nm ۳۹٫۵ بدست آمدند. کمترین کرنش وارد بر شبکه بلوری برابر با ۰٫۰۰۱۲ ، برای نسبت مولی ۳:۱ از عامل پوششی دیده شد. کیفیت ساختاری و ریختار نانو ذرات سنتز شده به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی شدند.

واژه‌های کلیدی: *نانو ذرات*؛ پتاسیم تیتانیل فسفات؛ *روش هم رسوبی؛ ال- آلانین؛ عامل پوششی.*

مقدمه

پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$ یا KTP) یک بلور نوری غیرخطی عالی است. این بلور به طور عمده برای دو برابر کردن بسامد لیزر Nd:YAG استفاده می‌شود. این ماده دارای ویژگی‌های با ارزشی از جمله پایداری گرمایی بالا، مشخصه‌های مکانیکی خوب، عبوردهی در گستره وسیعی از طول موج‌ها، ضریب غیر خطی بزرگ، آستانه آسیب لیزری بالا و پذیرش زاویه‌ای گسترده است که آن را ماده‌ای مناسب برای لیزرهای صنعتی و پزشکی و کاربردهای دیگر ساخته است [۲،۱]. به دلیل ویژگی‌های جالب مواد در مقیاس نانو که متمایز از حالت توده‌ای است، بررسی‌های بنیادی بسیاری در پیرامون اثر اندازه و محدودیت کوانتومی بر ویژگی‌ها و کاربردهای مواد نانومتری انجام شده است [۳]. در سال‌های اخیر، توجه دانشمندان بر ساخت نانوساختارهای KTP برای تولید هماهنگ مرتبه دوم با بازدهی بالا [۴]، همچنین بعنوان موادی مستعد برای غشاهای نانوفیلتری و کاربردهای زیستی متمرکز شده است [۵، ۶]. نانوساختارهای KTP به روش‌هایی چون پچینی [۱]، سل ژل [۷]، مکانیکی-شیمیایی [۸]، احتراقی [۹] و هم رسوبی [۱۰، ۱۱] تهیه شده‌اند. روش‌های پچینی و سل ژل از جمله نخستین روش‌های مورد استفاده برای سنتز نانو ذرات KTP هستند. در این روش‌ها، محدودیت‌هایی چون زمان واکنش طولانی، حضور یون OH^- در فراورده نهایی، ناتوانایی در کنترل ریختار نانوذرات، گران بودن مواد اولیه و چندمرحله‌ای بودن واکنش‌ها وجود دارد. در مقایسه با سایر روش‌ها، هم رسوبی یک روش ساده و مرسوم برای سنتز نانوذرات معدنی است که در یک محیط آبی و در یک گستره دمایی و pH انجام می‌شود و از نظر تولید تجاری و سهولت در بدست آوردن مقدار بالای فراورده یک روش شناخته شده است [۱۲]. اندازه، شکل

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۷۳۲۱۰۴۰، نمابر:۰۲۳۳۳۶۵۴۰۸۱، پست الکترونیکی: egh4048@gmail.com

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.17.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.249]

و ویژگی‌های نانوذرات بسیار متاثر از شرایط سنتز از جمله pH، غلظت، دما و سرعت هم زدن است، بنابراین با کنترل پارامترهای سنتز می‌توان به نانوذراتی با ویژگی‌های دلخواه دست یافت [۱۳-۱۵]. در تهیه نانوبلورها از محلول و به روش هم‌رسوبی، انتخاب عامل پوششی از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا جذب این عامل‌ها بر سطح نانوبلور نقش مهمی در کنترل اندازه نانوذرات و جلوگیری از کلوخه‌شدن آنها دارد. در این پژوهش، نانوذرات KTP به روش هم رسوبی و با استفاده از ال- آلانین به عنوان عامل پوششی سنتز شدند. ال – آلانین از اسیدهای آمینه با فرمول شیمیایی $H_3CH(NH_2)COOH$ و یک عامل پوششی آلی زیست سازگار [۱۶] و ارزان بوده که در طبیعت به وفور قابل دسترس است و پایداری بالایی دارد [۱۴، ۱۷]. ال-آلانین با داشتن تنها یک گروه متیل $(-CH_3)$ متصل به کربن ساده‌ترین اسید آمینه از نظر ساختار مولکولی بوده که در آن، گروه متیل غیر فعال است و گروه آمینو یک جفت الکترون برای تشکیل پیوند دارد و قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی است [۱۷]. بررسی‌های انجام شده در سال های اخیر نشان می‌دهد که سنتز نانوذرات در حضور این لیگاند منجر به بهبود ویژگی‌های نوری آن می‌شود [۱۴]. کیفیت ساختاری نانوذرات KTP سنتز شده با استفاده از عامل پوششی ال- آلانین توسط پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) بررسی شد. ریخت‌شناسی، اندازه و توزیع اندازه نانوذرات KTP با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی شدند.

روش تجربی

نخست HCl(۶ N) به پودر سفید رنگ $Ti(OH)_۴$ اضافه شد و محلول شیری رنگ بدست آمد. سپس محلول آبی پتاسیم دی هیدروژن فسفات به آرامی به این محلول اضافه گردید. نسبت مولـــی $KH_۲PO_۴$ به یون $TiO^{۲+}$ برابر با واحد در نظر گرفته شد. برای بررسی اثر عامل پوششی، ال آلانین با نسبت‌های مولی مختلف ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ به محلول اضافه گردید و محلول برای رسیدن به یکنواختی کامل با سرعت بالا هم زده شد. pH محلول با استفاده از HCl(*۶N*) و K_2CO_3 بر ۶-۵ تنظیم گردید و رسوب سفید رنگی بدست آمد که برای از بین رفتن یون‌های ناخالصی کلراید چند بار با آب دیونیزه شسته شد و سرانجام در دمای ۱۰۰°C خشک گردید. پودر اولیه بدست آمده آمورف (بی شکل) بود که پس از چند ساعت کلسینه در دمای ۷۰۰°C، ساختارهای نانوبلوری KTP بدست آمدند. ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده بدون و با استفاده از عامل پوششی در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج و بحث

بررسی ویژگی‌های ساختاری

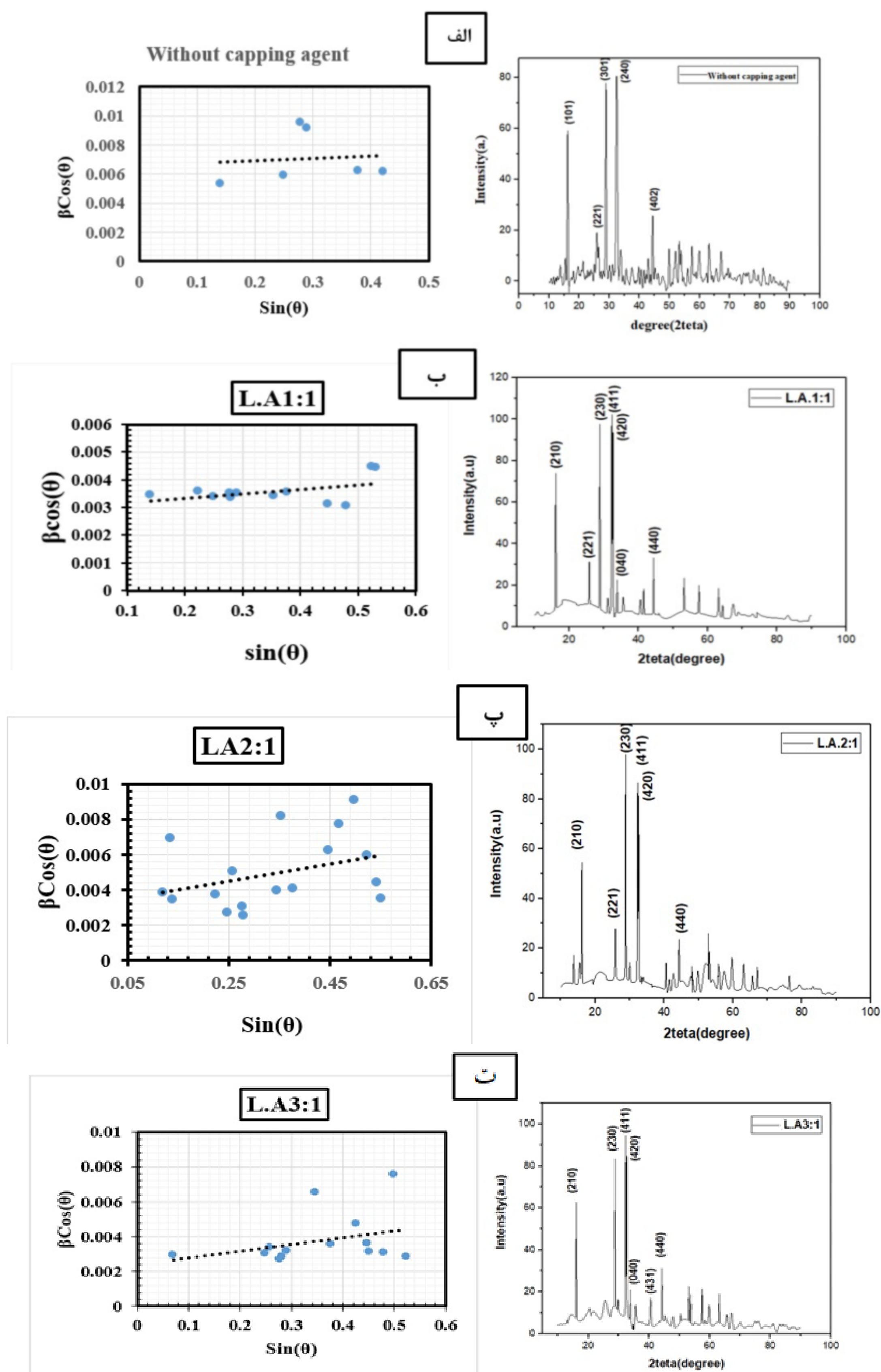
شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات $KTiOPO_4$ سنتز شده به روش هم رسوبی بدون استفاده از عامل پوششی و نیز با نسبت‌های مولی مختلف از عامل پوششی ال- آلانین را نشان می‌دهد.

همه طیف‌ها تشکیل ساختار $KTiOPO_4$ با فاز اورتورومبیک را تایید می‌کنند. چنان که در جدول ۱ دیده می‌شود، استفاده از عامل پوششی ال- آلانین منجر به چرخش شبکه بلوری و تغییر ثابت‌های شبکه شده است. راستاهای بلوری غالب در نانو ذرات سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی [۳۰۱] و [۲۴۰] و با حضور عامل پوششی ال – آلانین [۲۳۰] و [۴۱۱] بودند.

جدول۱ مشخصات نانو ذرات KTP سنتز شده به روش هم رسوبی.

نمونه ها	پارامترهای شبکه c	b	a	کرنش شبکه	اندازه دانه با استفاده از روش ویلیامسون-هال (nm)	اندازه دانه با استفاده از روش شرر (nm)	اندازه نانو ذرات (nm)	راستای بلوری غالب
بدون استفاده از عامل پوششی	۶	۱۲	۱۰	۰/۰۰۰۱	۳۹/۴۲	۳۹/۴۹	۹۰	[۳۰۱] و[۲۴۰]
L.A۱:۱	۶	۱۰	۱۲	۰/۰۰۱۵	۴۶/۲ ± ۰/۰۲	۶۹/۰۰	۱۰۰	[۲۳۰] و[۴۱۱]
L.A۲:۱	۶	۱۰	۱۲	۰/۰۰۱۵	۴۰/۵۴ ± ۰/۰۶	۴۷/۱۰	۸۰	[۴۱۱] و[۲۳۰]
L.A۳:۱	۶	۱۰	۱۲	۰/۰۰۱۲	۳۹/۵ ± ۰/۰۲	۴۵/۰۹	۷۵	و[۲۳۰] و[۴۱۱] [۴۲۰]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.17.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.249]



شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس و منحنی ویلیامسون هال برای نانو ذرات سنتز شده (الف) بدون استفاده از عامل پوشــشی و بـا اسـتفاده از عامـل پوششی با نسبت مولی (ب) ۱:۱ ، (پ) ۲:۱ و (ت) ۳:۱.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.17.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.249]

میانگین اندازه دانه در پودرهای تولید شده براساس پهنای قله‌های پراشی و با استفاده از روابط ویلیامسون - هال[1] (رابطه ۱) و شرر[2] (رابطه ۲) بدست آمد [۱۸]:

$$\beta\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (۱)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta Cos(\theta)} \quad (۲)$$

در روابط بالا، D اندازه بلورک، λ طول موج پرتو $CuK\alpha$ (۱/۵۴۰۵ Å)، K یک مقدار ثابت (۰/۹)، β پهنای قله در نیمه ارتفاع بیشینه آن، ε کرنش شبکه و θ زاویه براگ هستند.

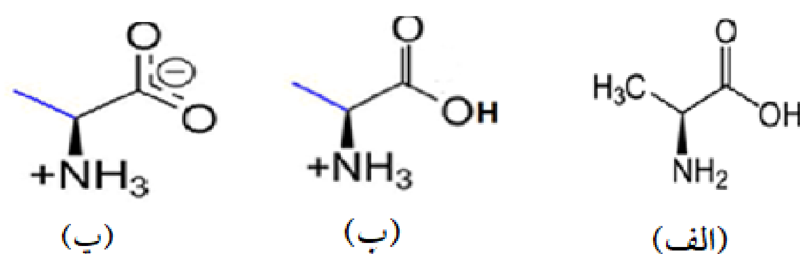
مولکول‌های ال-آلانین، آمفوتر آبگریز هستند. با اضافه کردن این عامل پوششی به محیط اسیدی اولیه، بیشتر این مولکول‌ها به صورت شکل ۲ ب در محلول واکنش حضور خواهند داشت. اما با نزدیک شدن pH محلول به pH سنتز که نقطه ایزوالکتریک این ماده آمفوتر نیز هست، بیشتر مولکول‌ها دو سر مثبت و منفی خواهند داشت (شکل ۲ پ) که می‌توانند با هم تشکیل زنجیره آمینی داده و رشد هسته را کنترل نمایند. بنابراین انتظار می‌رود که افزایش غلظت مولکول‌های ال-آلانین احتمال محدود شدن رشد هسته اولیه را افزایش داده و اندازه دانه کوچک شود. چنان که در جدول ۱ دیده می‌شود نتایج بدست آمده از روابط شرر و ویلیامسون هال افزایش ناگهانی اندازه دانه با استفاده از عامل پوششی در نسبت مولی ۱:۱ را نشان می‌دهند. قانون تکامل اوستوالد[3] [۱۴] بیان می‌کند که هسته‌های اولیه تشکیل شده به دلیل انرژی سطح بالا واحدهای رشد را جذب کرده و بنابراین اندازه هسته اولیه افزایش می‌یابد. جذب واحدهای رشد به هسته اولیه و دافعه بین گروه‌های متیل که مانع از پوشش کامل سطح توسط مولکول‌های ال-آلانین می‌گردد [۱۹]، منجر به افزایش اندازه دانه در نسبت مولی ۱:۱ می‌شود. با افزایش نسبت مولی و تشکیل زنجیره‌های ال – آلانین در نقطه ایزوالکتریک، احتمال پوشش سطح توسط زنجیره مولکولی ال – آلانین و کنترل رشد هسته اولیه افزایش یافته و اندازه دانه کاهش می‌یابد. چنان که در جدول۱ دیده می‌شود، نسبت مولی ۳:۱ کمترین کرنش شبکه بلوری را دارد و اندازه دانه در این نسبت مولی تغییر قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد. بنابراین، افزایش طول زنجیره ال-آلانین در نسبت مولی ۳:۱ تنها در کاهش تنش وارد بر شبکه بلوری موثر است.

شکل ۳ طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌های بدست آمده بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از عامل پوششی ال – آلانین با نسبت‌های مولی مختلف (۱:۱ ، ۲:۱ و ۳:۱) را نشان می‌دهد. جکو[4] در سال ۱۹۸۶ نشان داد که پیوندهای ν_1 , ν_3 دارای قله‌هایی در cm^{-1} ۱۰۴۸، ۱۱۰۰، ۱۱۲۴و ۹۶۴ هستند [۲۰]. پیوندهای تقارنی ν_1 و نامتقارن ν_3 به پیوند چهاروجهی PO_4 در ساختار KTP اشاره دارند. سه قله در ۷۱۲ ، ۷۸۵ و cm^{-1}۸۲۰ ناشی از نوسان‌های Ti-O در ساختار هشت وجهی تغییر شکل یافته TiO_6 هستند. سایر قله‌ها در گستره ۳۵۰ تا cm^{-1}۶۶۰ به شکافت پیوندهای تبهگن PO_4، (ν_2 ، ν_4) نسبت داده می‌شوند. طیف اثرهای تقارنی کم‌تری را برای نوسان‌های مولکولی داخلی گروه PO_4 آشکار می‌کند که نشان دهنده ساختار چهاروجهی برای یون‌های فسفات است [۲۰]. طیف‌های بدست آمده قله‌های مشخصه KTP را بخوبی نشان داده و تشکیل ساختار را تایید می‌کنند.

پیوندهای کششی نامتقارن گروه COO در ترکیب ال – آلانین نزدیک به cm^{-1} ۱۵۹۵ آشکار می‌شوند [۱۹]. این قله‌ها در طیف FTIR نمونه‌های بدست آمده با استفاده از ال-آلانین به عنوان عامل پوششی، به علت همبستگی اسید امینه با نانو ذرات KTP، از جایگاه طبیعی خود جا به جا شده و در گستره cm^{-1} ۱۶۴۰-۱۶۴۷ دیده می‌شوند. بطور کلی، این قله‌ها در طیف بدست آمده از نمونه‌ها شدت چندانی، نداشتند و فقط نسبت مولی ۳:۱ قله جذب مشهودی را نشان داد. قله دیده شده در cm^{-1} ۱۴۰۳ به مدهای خمشی C-H در این نمونه‌ها اشاره دارد. شدت این قله در نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی بالاتر، بیشتر است. قله جذب پیوندهای کششی C-N در طیف FT-IR اسیدهای امینه در گستره cm^{-1} ۱۳۴۰-۱۰۲۰ دیده می‌شود [۲۱]. هم پوشی این گستره طیفی با گستره مربوط به مدهای نوسانی PO_4 در ساختار KTP منجر به تضعیف مدهای کششی متقارن و نامتقارن PO_4 در طیف ثبت شده برای نانوذرات سنتز شده با استفاده از ال – آلانین می‌شود [۱۹]. این کاهش شدت به ویژه برای قله‌های ۱۱۰۰، و cm^{-1} ۱۱۲۵ در نسبت‌های مولی ۱:۱ و ۲:۱، کاملاً مشهود است. قله‌های ناخالصی در گستره cm^{-1} ۳۱۰۰-۳۵۰۰ به مدهای کششی N-H باقیمانده بر سطح نانوذرات KTP که بطور کامل با کلسینه‌شدن حذف نشده‌اند نسبت داده می‌شوند [۱۹، ۲۲]. شدت این قله‌ها و پهنای آنها با افزایش نسبت عامل پوششی افزایش می‌یابد.

چنان که در شکل ۳ دیده می‌شود استفاده از عامل پوششی ال- آلانین منجر به جابجایی قله‌های جذب نشده است، اما در نسبت مولی ۲:۱ قله‌های جذب مربوط به مدهای کششی و خمشی ساختار KTP به شدت تضعیف شده‌اند. استفاده از این عامل با نسبت ۱:۱ ، بر قله های مربوط به نوسان‌های کششی در ساختارهای TiO_6 و PO_4 اثر داشته است.

1- Williamson Hall
2- Scherrer
3- Ostwald ripening
4- Jacco



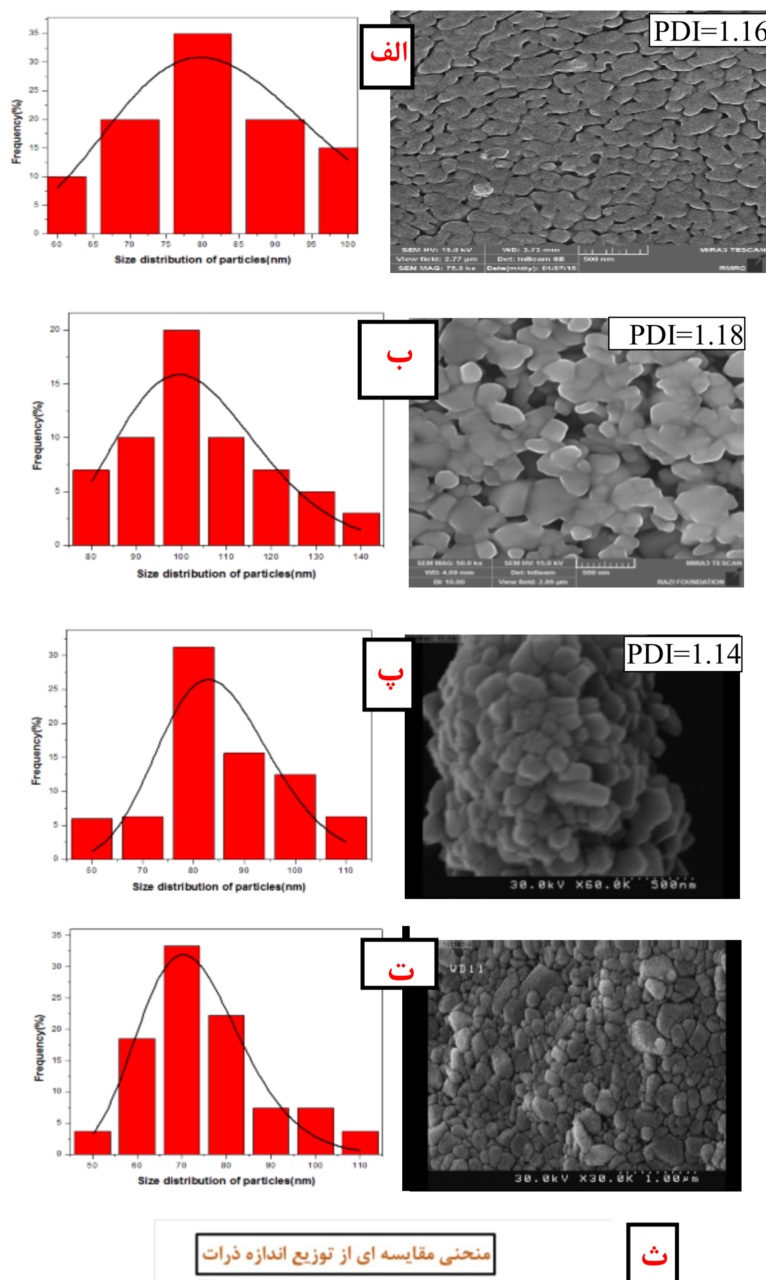
شکل ۲ طرحواره‌ای از ساختار فضایی عامل پوششی ال – آلانین : (الف) شکل طبیعی مولکول، (ب) شکل مولکول در محیط اسیدی، (پ) شکل مولکول در نقطه ایزوالکتریک.

شکل ۳ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ نانو ذرات سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از عامل پوششی ال – آلانین با نسبت های مولی مختلف.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.17.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.249]

بررسی ویژگی‌های ریزساختاری

تصاویر FE-SEM نانوذرات سنتز شده به همراه منحنی توزیع اندازه ذرات آنها در شکل ۴ آورده شده است. میانگین اندازه نانو ذرات و منحنی توزیع اندازه ذرات برای نمونه‌های تولید شده با شرایط مختلف با استفاده از نرم‌افزار image-J بدست آمد.



شکل۴ تصاویر FE-SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات برای نانو ذرات KTP سنتز شده (الف) بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از عامل پوششی ال-آلانین با نسبت‌های مولی (ب) ۱:۱ ، (پ) ۲:۱، (ت)۳:۱ ، (ث) منحنی مقایسه‌ای از توزیع اندازه ذرات.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.1.17.4]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.1.249]

شاخص پراکندگی اندازه نانوذرات (PDI) توسط image –J و براساس روابط زیر محاسبه شد [۲۳]:

$$D_n = \frac{\Sigma d_i}{n} \quad (۳)$$

$$D_w = \frac{\Sigma (d_i)^4}{\Sigma (d_i)^3} \quad (۴)$$

$$PDI = \frac{D_W}{D_n} \quad (۵)$$

در این روابط، n تعداد نانوذرات و di قطر آنهاست.

چنان که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزودن عامل پوششی با نسبت مولی ۱:۱، PDI و اندازه ذره افزایش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر نسبت مولی تا ۳:۱، هر دوی این کمیت‌ها روند کاهشی داشتند، زیرا افزایش غلظت ال-آلانین بخوبی از کلوخه شدن نانوذرات جلوگیری می‌کند. نمودار مقایسه‌ای از منحنی-های توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های با نسبت‌های مولی مختلف از عامل پوششی (شکل ۴ ث) نیز این روند را تایید می‌کند.

شکل ۴- الف ریختار نانوذرات سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی را دمبلی شکل نشان می‌دهد. نانوذرات کروی بدست آمده به دلیل بالابودن انرژی سطح، طی کلسینه به هم جوش خورده و ذرات دمبلی شکل را تولید می‌کنند. نسبت مولی ۱:۱ از عامل پوششی منجر به تشکیل نانو ذرات مکعبی می‌شود. در این نسبت، مولکول‌های ال- آلانین انرژی سطح را کنترل کرده و منجر به تغییر ریختار نانو ذرات می‌گردد. با افزایش نسبت مولی ال-آلانین و افزایش احتمال زنجیره‌ای شدن مولکول‌های ال- آلانین، ریخت نانوذرات به سمت شکل‌های کروی پیش می‌رود.

برداشت

نانوذرات $KTiOPO_4$ با استفاده از عامل پوششی ال-آلانین و به روش هم رسوبی سنتز شدند. استفاده از عامل پوششی ال-آلانین منجر به چرخش شبکه بلوری شد. نسبت مولی ۳:۱ از عامل پوششی کمترین کرنش وارد بر شبکه بلوری را در نانوذرات سنتز شده نشان داد. به جز نسبت مولی ۱:۱ از عامل پوششی، بطور کلی استفاده از ال-آلانین به عنوان عامل پوششی منجر به کاهش اندازه دانه، اندازه ذره و افزایش یکنواختی توزیع اندازه ذرات شد. ریختار نانوذرات بدست آمده بدون استفاده از عامل پوششی دمبلی شکل و برای نمونه‌های با نسبت ۱:۱ مکعبی بود. با افزایش نسبت عامل پوششی، ریخت نانوذرات به سمت شکل‌های کروی تمایل یافت.

مراجع

[1] Malekfar R., Ahmadi G., Cheraghi A., Rohollahnejad J., Sahraiyan F., Khanzadeh M., *"Micro-Raman scattering of KTP ($KTiOPO_4$) nanocrystallites synthesized by modified sol–gel Pechini method*", Acta Physica Polonica A;(2009)51: 308–312.

[2] Gharibshahian E., Jafar Tafreshi M., fazli M., *"Growth of $KTiOPO_4$ crystals by flux technique and their characterization*", Indian J. Pure & Ap. Phy;(2009)47:356-361.

[3] Blessi S., Maria Lumina Sonia M., Vijayalakshmi S., Pauline S., *"Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles by hydrothermal method*", International Journal of ChemTech Research, No.3, (2014), 16: 2153-2155

[4] Xuan L.L., Chauvat D., Slablab A., Roch J. R., *"$KTiOPO_4$ Single Nanocrystal for Second-Harmonic Generation Microscopy*", "Nanocrystals", Yoshitake Masuda (Ed.), (2010), ISBN: 978-953-307-126-8

[5] Abrabri M., Larbot A., Persin M., Sarrazin J., Rafiq M.,Cot L., *"Potassium titanyl phosphate membranes : Surface properties and application to ionic solution filtration*", J Membr Sci Technol;(1975) 39: 275-283

[6] Thuy D., Nguyen T., Lai N.D., *"Deterministic Insertion of KTP Nanoparticles into Polymeric Structures for Efficient Second-Harmonic Generation",* Crystals; (2019) 9, 365; doi:10.3390/cryst9070365

[7] Christophe J. B., Mark A. H., George W.S., *"Sol-Gel synthesis of Potassium Titanyl Phosphate: Solution Chemistry and Gelation*", J. Sol-Gel Sci. Technol.;(1997)9: 183-199.

[8] Kanno Y., *"Synthesis and sintering of $KTiOPO_4$ via mechanochemical mixing route*", J ALLOY COMPD; (1994) 210: 45-50.

[9] Arul Dhas N., Patil K.C., *"Synthesis of $AlPO_4$, $LaPO_4$ and $KTiOPO_4$ by flash combustion*", J ALLOY COMPD;(1993) 202: 137-141.

[10] Kanti Biswas S., Pathak A., Pramanik P., *"Synthesis of Nanocrystalline $KTiOPO_4$ Powder by Method*", J Am Ceram Soc. ;(2007) 90:1071-1076.

[11] Gharibshahian E., Jafar Tafershi M., Fazli M., *"Effects of solution concentration and capping agents on the properties of potassium titanyl phosphate nanoparticles synthesized using a co-*

structure and nonlinear optical properties", Solid State Sciences; 38 (2014) 42e48

[18] Bindu P., Thomas S., *"Estimation of lattice straine in ZnOnanoparticles: X-Ray peak profile analysis*", J Theor Appl Phys; (2014) 8:123-134

[19] Gharibshahian E., Jafar Tafershi M., Fazli M., *"Effects of solution concentration and capping agents on the properties of potassium titanyl phosphate noparticles synthesized using a co-precipitation method*", Journal of Physics and Chemistry of Solids; 116 (2018) 241–249

[20] Ganesa Moorthy, Ph.D.Thesis; *Anna University*;1998

[21] Anitha P., Murganantham N., *"Growth and characterization of L-alanine crystals using FT-IR, UV-Visible spectra*", Journal of Service Research ;3(2014) 51–56

[22] Azhang S. A.C., Ganesan S., *"Effect of zinc acetate addition on crystal growth, structural, optical, thermal properties of glycine single crystal*, Arabian Journal of Chemistry; 10 (2017) S2615,10 pages

[23] Sigaev V.N., Pernice P., Depero L.E, Aronne A., Bontempi E., Akimova O.V., Fanelli E., *J. Eur. Ceram. Soc*. ; 24(2004)1949-1952

precipitation method", J. Phys. Chem. Solids;(2018)116: 241-249

[12] Alaei M., Rashidi A. M., Bakhtiari I., *"Preparation of High Surface Area ZrO_2 Nanoparticles*", IJCCE ,No. 2(2014)33: 47-53

[13] Harish K., Manisha and Poonam S., *"Synthesis and Characterization of MnO_2 Nanoparticles using Co-Precipitation Technique*", IJCCE; No. 3;(2013) 3 : 155-160

[14] Raquel Serrano-Garcı´, Finn Purcell-Milton, Sarah McCarthy, Yurii K. Gun'ko, *"Synthesis and Magnetic Properties of L-Alanine Capped $CoFe_2O_4$ Nanoparticles*", Chemistry Select ;(2018) 3, 4726 – 4729

[15] Talebi R., *"Effect of amino acids as capping agent on the size and morphology of pure $TmVO_4$ nanoparticles and their photocatalyst properties*", J Mater Sci: Mater Electron; DOI 10.1007/s10854-016-5648-1

[16] Indubala E., Dhanasekar M., Sudha V., Padma Malar E.J., Divya P., Jositta Sherine, Revathy Rajagopal, Venkataprasad Bhat S., Harinipriya S., *"L-Alanine capping of ZnO nanorods: increased carrier concentration in ZnO/CuI heterojunction diode*", RSC Adv.(2018) 8, 5350–5361

[17] Talwatkar S.S., Tamgadge Y.S., Sunatkari A.L., Gambhire A.B., Muley G.G., *"Amino acids (L-arginine and L-alanine) passivated CdS nanoparticles: Synthesis of spherical hierarchical*